

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-031372

(43)Date of publication of application : 03.02.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/64
B28B 11/00

(21)Application number : 02-133335

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1990

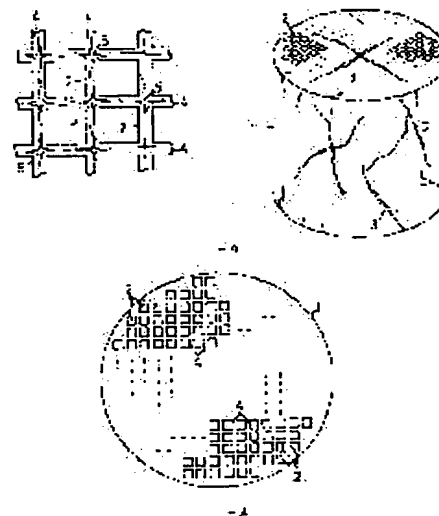
(72)Inventor : OHASHI YOSHIMI
ITO ATSUSHI

(54) PRODUCTION OF CERAMIC SINTERED COMPACT HAVING HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent cracks from forming in a drying step and obtain a sintered compact having a high mechanical strength by specifying atmospheric temperature in the drying step in a method for drying and burning a honeycomb-shaped formed product of a composition composed of ceramic powder, a binder and water.

CONSTITUTION: A raw material composition obtained by blending ceramic powder with a binder and water is formed into a honeycomb shape having plural cells 2 and the resultant formed product 1 is then dried and subsequently burned to afford a ceramic sintered compact of the honeycomb structure. In the aforementioned method, the atmospheric humidity in the drying step is regulated to 70-99%. Thereby, since the atmospheric humidity is a relatively high, evaporation of water from the formed product in the hydrous state becomes slow and water evaporation rate is made uniform between the surface layer part and the interior of the formed product. As a result, no strain is produced in the surface layer part and the interior and macrocracks 3 or microcracks 5 can be prevented from their occurring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-31372

⑬ Int. Cl.⁵C 04 B 35/64
B 28 B 11/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7158-4G
2102-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)2月3日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法

⑯ 特 願 平2-133335

⑰ 出 願 平2(1990)5月23日

⑱ 発 明 者 大 橋 義 美 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣
北工場内⑲ 発 明 者 伊 藤 淳 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣
北工場内

⑳ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 セラミックス粉末にバインダー及び水を配合してなる原料組成物を、複数のセル(2)を有するハニカム形状に成形し、この成形体(1)を乾燥後、焼成するハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法において、

乾燥工程における雰囲気湿度は70～99%であることを特徴とするハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

2 前記乾燥工程において、前記雰囲気湿度を維持しながら雰囲気温度を10～80℃に上昇させて加熱乾燥を施すことを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

3 前記乾燥工程において、成形体(1)の水分含有率が5重量%以上の場合には雰囲気湿度を90～99%に維持して乾燥を行い、成形体(1)

の水分含有率が5重量%未満になったところで雰囲気湿度を70～90%にして乾燥を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

4 前記乾燥工程において、成形体(1)のセル(2)中に気流を流通させることを特徴とする請求項1乃至3の何れか一項に記載のハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

5 前記成形体(1)は、疎水性のクッション材、又は該成形体(1)と同一ハニカム構造のグミ成形体(6)上に載置されて乾燥されることを特徴とする請求項1乃至4の何れか一項に記載のハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

6 セラミックス焼結体は炭化珪素焼結体であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか一項に記載のハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、セラミックス焼結体の製造方法に関

し、特に排気ガス浄化装置のフィルターとして使用されるハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関における排気ガス浄化装置においては、排気ガス中のカーボン煤等を濾過すると共に、これらを酸化分解する触媒を担持するフィルターが設けられている。第1、2図に示すように、このフィルターは、微細な開放気孔を多数有する多孔性材料を使用して形成され、円柱形状で、かつその軸方向に延びる貫通孔（セル）2が1平方インチあたり100～200個程度形成されてなるハニカム構造体1である。

従来、かかるハニカム構造体は、ムライト、コージェライト、炭化珪素等のセラミックス粉末に有機樹脂バインダー及び分散溶媒としての水を配合してなる原料組成物をハニカム状に成形し、この成形体に加熱乾燥を施すことにより成形体中から水分を除去し、その後、セラミックス粉末を焼

るということではなく、焼結体の機械的強度、ひいては排気ガス浄化フィルターとしての耐久性を著しく低下させる原因となっていた。

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、含水状態にあるハニカム構造成形体の乾燥工程におけるクラックの発生を未然に防止することにより、焼成後の焼結体の機械的強度等を低下させることなく、堅牢な焼結体を得ることができるハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法を提供することにある。

〔発明を解決するための手段及び作用〕

上記課題を解決するために本発明においては、セラミックス粉末にバインダー及び水を配合してなる原料組成物を、複数のセルを有するハニカム形状に成形し、この成形体を乾燥後、焼成するハニカム構造のセラミックス焼結体の製造方法において、乾燥工程における雰囲気湿度を70～99%としている。

この方法によれば、雰囲気湿度が比較的高いために含水状態にある成形体からの水分の蒸発が緩

結させて製造されている。

ところが、含水状態にある成形体を乾燥機内に装入し、急激な加熱や除湿を施すと、成形体の表面と内部とにおける水分蒸発速度のアンバランスから乾燥収縮による歪みが生じ、成形体の表面には、第3図に示すような粗大な亀裂（マクロクラック）3が生ずるという問題があった。

一方、含水状態にある成形体を予め-20℃程度に冷却された冷凍庫内に装入して、成形体を一旦凍結させ、その後、減圧乾燥を施して凍結された水分を昇華させて除去することにより、成形体の乾燥収縮を回避してクラックの発生を防止する方法が知られている。しかし、この方法で前記ハニカム成形体を乾燥すると、前述のようなマクロクラック3の発生は見られないものの、第4図に示すように、ハニカム構造体1の格子状に形成されたセル壁4に、その格子点付近において星型の微細な亀裂（ミクロクラック）5を生ずるという問題があった。たとえ、このように微細な亀裂であっても、その後の焼成によってそれが治癒され

慢となり、成形体の表層部と内部とにおける水分蒸発速度が均一化される。そのため、成形体の乾燥時に、成形体の表層部と内部とで歪みを生じることがなく、前記マクロクラック3（第3図参照）やミクロクラック5（第4図参照）の発生が未然に防止される。尚、前記雰囲気湿度が70%未満になると、成形体にマクロクラックが発生し易くなり、本発明の目的を達成できない。

前記乾燥工程において、前記雰囲気湿度を維持しながら雰囲気温度を10～80℃に上昇させて加熱乾燥を施すことが好ましい。

この方法によれば、雰囲気温度の上昇に伴って成形体からの水分の蒸発が促進されても、成形体の表層部と内部とで水分蒸発速度に急激な差を生ずることなく、成形体全体が均一に昇温されて成形体から水分が迅速に除去される。

ここで、前記雰囲気温度が10℃未満では、成形体の乾燥に長大な時間を要して生産性が低下する。一方、雰囲気温度が80℃を超えると、水分の蒸発速度が大きくなり、成形体が急激に乾燥収

縮してクラックを生じ易くなる。

前記の場合における雰囲気温度の昇温速度は、 $0.1 \sim 1.0^\circ\text{C}/\text{min.}$ の範囲が好ましい。該昇温速度が $0.1^\circ\text{C}/\text{min.}$ 未満では乾燥工程における生産性が低下し、 $1.0^\circ\text{C}/\text{min.}$ を超えると成形体の表層部と内部とで温度差が生じ、クラックを生ずる原因となる。

また、前記乾燥工程において、成形体の水分含有率が5重量%以上の場合には雰囲気湿度を90～99%に維持して乾燥を行い、成形体の水分含有率が5重量%未満になったところで雰囲気湿度を70～90%にして乾燥を行うことが望ましい。

この方法によれば、成形体の水分含有率が比較的高く(5重量%以上)、急激な乾燥に伴う収縮によって成形体に歪みが生ずる虞れが高い場合には、雰囲気湿度を許容範囲の上限寄りに設定して極力緩慢な乾燥を行うことにより、確実にクラックの発生が防止される。そして、成形体の水分含有率が比較的低く(5重量%未満)、乾燥に伴う成形体の収縮が非常に小さくなったところで、雰

囲気湿度を許容範囲の下限寄りに設定して乾燥を促進することにより、クラックの発生を回避しつつ、成形体から残存水分が迅速に除去される。

尚、前記の場合において、雰囲気湿度を設定変更する際に、成形体中の水分含有率が5重量%に達したか否かを目安としたが、これは一般的な大きさのハニカム成形体(重量500～3000g)に適用する場合の目安であり、本発明を適用する成形体の形状、大きさ等によって前記目安が変化することが考えられる。

さて、本発明における原料組成物は、セラミックス粉末にバインダー及び水を配合してなるものである。

本発明を適用可能なセラミックスとしては、炭化珪素、炭化ホウ素、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コージェライト、チタン酸アルミニウム、ホウ化ジルコニウム、サイアロン等があげられ、各セラミックスは粉末状にて、単独又は二種以上混合して使用される。

特に、本発明を適用するセラミックスが、例えば気相中で焼結される炭化珪素のように、焼成前の成形体の良否が焼成後の焼結体の機械的強度等の物性に多大な影響を及ぼすものである場合には、極めて有益である。

前記バインダーとしては、例えば、フェノール樹脂、リグニンスルホン酸塩、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プロピレングリコール、コンスターチ、糖蜜、コールタールピッチ、アルギン酸塩等の各種有機物質があげられ、単独又は二種以上混合して使用される。

バインダーの配合割合は、一般にセラミックス粉末100重量部に対し、5～50重量部の範囲が好適である。この配合割合が5重量部未満では成形体を成形することができず、50重量部を超えると焼結体の機械的強度を低下させる等の不都合を生じる。

前記水の配合割合は、一般にセラミックス粉末100重量部に対し、20～50重量部の範囲が

好適である。この配合割合が20重量部未満では、セラミックス粉末を均一に分散して原料組成物を混練することができず、一方、50重量部を超えると、原料組成物の粘度を必要以上に低下させ成形に支障を来す。

上記原料組成物は、ヘンシェルミキサー、ニーダー等で十分に混練して調整され、押し出し成形等によって第1、2図に示すようなハニカム状の成形体1に成形される。かかるハニカム成形体1は、円柱形状でその軸方向に多数の貫通孔(セル)2が形成されたものであり、本発明が極めて効果的に適用されるハニカム成形体1の大きさの範囲は、直径が80～200mm、長さが50～200mm、セル壁4の厚さが0.15～0.5mm、セルピッチが1.15～2.5mm、セル数が1平方インチあたり100～500個である。

このようにして得られたハニカム成形体1は、前述したような乾燥条件のもとで、その水分含有率が3～4重量%程度になるまで乾燥される。

この乾燥工程において、ハニカム成形体1のセ

ル2中に気流を流通させることは好ましい。

その理由は、セル2を通じて成形体内外の温度及び湿度を常に均一な状態とすることが容易となるからである。

ここで、ハニカム成形体1のセル2中に気流を流通させる方法としては、例えば第6図に示すように、複数の脚台8上に目の粗い疎水性のメッシュ9及びダミー成形体6を置き、その上にハニカム成形体1を立て置きして、図示しないファンモータを駆動させることによって気流を流通させる方法が考えられる。

ハニカム成形体の乾燥に際し、該成形体は、疎水性のクッション材、又は該成形体と同一ハニカム構造のダミー成形体上に載置されて乾燥されることが好ましい。

前記疎水性のクッション材とは、乾燥する成形体(被乾燥成形体)と、その成形体が配置される乾燥容器の壁面との間に介在され、両者の摩擦抵抗を低減させる疎水性部材をいい、例えば、テフロンシートや、疎水性樹脂によって形成されたポ

ール等があげられる。

このクッション材によって、成形体のクッション材との接触部分の摩擦抵抗が低減されるために、乾燥収縮に伴う接触摺動が阻害される事態が回避され、乾燥収縮に伴う該部位におけるクラックの発生が防止される。尚、クッション材を疎水性としたのは、親水性であると該部材との間で水分の授受を生じ、成形体の均一な乾燥を阻害する虞れがあるからである。

前記ダミー成形体とは、被乾燥成形体とほぼ同形状に成形されると共に、乾燥容器内に配置されて、被乾燥成形体を載置するための成形体をいう。

このダミー成形体は、被乾燥成形体と同程度の乾燥収縮率を有するため、乾燥時において、たとえダミー成形体が乾燥容器の壁面との接触部位で乾燥収縮に伴う歪みを生ずることがあっても、被乾燥成形体がダミー成形体との接触部位において乾燥収縮に伴う歪みを生ずることがない。そのため、被乾燥成形体はダミー成形体との接触部位においてクラックを生ずることなく乾燥される。

以上のようにして、ハニカム成形体はクラックのない理想的な状態で乾燥される。

乾燥終了後の成形体は、必要に応じて脱脂された後、使用したセラミックスの焼成条件に応じて焼成される。仮に、セラミックスが炭化珪素の場合、300～700℃の温度にて成形体中に残留する溶剤及びバインダーを十分に分解脱脂し、その後、2000℃以上の温度にて焼成することが好ましい。

このようにして、クラックがなく、機械的強度に優れたハニカム構造のセラミックス焼結体が得られる。

仮に、本発明を内燃機関の排気ガス浄化装置に使用するハニカムフィルターに具体化した場合、第7図に示すような使用態様が考えられる。即ち、排気ガスの流通経路10の中に断熱材14に包まれたハニカムフィルター11を配置し、その一方の端面付近に該フィルター11を加熱するヒータ12を配設すると共に、その外側にシリカ・アルミナ等の耐熱性繊維によって網目状に形成された

熱輻射遮蔽部材13を配設する。これにより、流通経路10の上流側から流れてくる排気ガス中のカーボン煤等がハニカムフィルター11によって捕集される。ここで、ハニカムフィルター11は、ヒータ12によって加熱されるが、ヒータ12の熱輻射は前記遮蔽部材13の存在によってフィルター11側に向けられるため、フィルター11が効率的に加熱される。

尚、前記遮蔽部材13としては、例えば太さが0.5～1.0mmの耐熱性の糸を目開き1.0～2.0mm、開口率40～60%の網目状に形成したものを使用することができる。また、前記ヒータ12及び遮蔽部材13は流通経路の上流側あるいは下流側のいずれの側に設けてもよい。

[実施例1～3及び比較例1～3]

以下に、本発明を内燃機関の排気ガス浄化装置に使用するハニカムフィルターに具体化した実施例1～3を比較例1～3と対比させて説明する。

(実施例1)

<成形体の作製>

平均粒径が $0.28\mu\text{m}$ であって、96.2%が β 型結晶からなる炭化珪素微粉末100重量部に對し、メチルセルロース5重量部、プロピレングリコール5重量部および水25重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで均一に混合して原料組成物を調製した。そして、真空押出機を使用し、第1、2図に示すように、円柱形状でかつ軸方向に多数の貫通孔(セル)2が形成されたハニカム成形体1を成形した。このハニカム成形体1は、直径140mm、長さ140mm、セル壁4の厚さ0.45mm、セルピッチ1.95mm、セル数170セル/平方インチのものであり、その重量は約2200g、水分含有率は約18~20重量%であった。

<乾燥工程>

次いで、この成形体を温度15℃、湿度90%に設定された乾燥容器内に装入すると共に、容器内に敷き詰められたテフロンシート上に載置した。そして、この容器内に加湿空気を流通させながら容器内の温度を1℃/min.の割合で80℃まで昇温し、この温度で30時間保持して成形体に乾燥

を施した。尚、乾燥容器内の湿度については、容器内へ送入される加湿空気の入口側の湿度を90~95%とし、容器から排出される出口側の空気の湿度を容器内へ送入される加湿空気の湿度との差が3~10%以内となるように、加湿空気の流量を調整することにより制御した。

乾燥後の成形体の水分含有率は約3重量%であり、その表面、内部共に、マクロクラック、ミクロクラック等は観察されなかった。

<焼結工程>

乾燥された成形体をタンマン型焼成炉に挿入し、アルゴンガス雰囲気下、2200℃にて4時間焼成を施してハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を得た。この焼結体は、直径140mm、長さ140mm、セル壁厚さ0.45mm、セルピッチ1.95mm、セル数170セル/平方インチのハニカム形状を維持しており、その表面、内部共に、マクロクラック、ミクロクラック等は観察されなかった。また、この焼結体の三点曲げ強度は、5.3kgf/mm²であった。

(実施例2)

前記実施例1における乾燥手順を下記の如く変更し、その他は実施例1に準じた。

即ち、ハニカム成形体1を温度15℃、湿度90%に設定された乾燥容器内に装入すると共に、容器内に敷き詰められたテフロンシート上に載置した。そして、この容器内に加湿空気を流通させながら容器内の温度を1℃/min.の割合で80℃まで昇温し、この温度で20時間保持した。この時の成形体の水分含有率は4重量%であった。続いて、容器内温度を80℃に維持したまま、容器内湿度を徐々に低下させて75%とし、この湿度で10時間保持して成形体に乾燥を施した。

乾燥後の成形体の水分含有率は約3重量%であり、その表面、内部共に、マクロクラック、ミクロクラック等は観察されなかった。また、焼成によってクラックの全くない、三点曲げ強度が5.0kgf/mm²のハニカム状多孔質炭化珪素焼結体を得られた。

(実施例3)

前記実施例1において、乾燥容器内に敷き詰められたテフロンシートに代えて、第5図に示すように、乾燥する成形体と全く同様にして成形されたダミー成形体6(直径140mm、長さ50mm、セル壁の厚さ0.45mm、セルピッチ1.95mm、セル数170セル/平方インチ、水分含有率は約18~20重量%)を乾燥容器7内に配置し、乾燥する成形体1をこのダミー成形体6上に載置して乾燥を施した。その他は実施例1に準じた。

乾燥終了後の成形体1の水分含有率は約3重量%であった。また、ダミー成形体6にはマクロクラック等が観察されたが、成形体1にはその表面、内部共にマクロクラック、ミクロクラック等は観察されなかった。また、焼成によって、クラックの全くない、三点曲げ強度が5.2kgf/mm²のハニカム状多孔質炭化珪素焼結体を得られた。

(比較例1)

前記実施例1の乾燥工程において、乾燥容器内の湿度を終始30%に維持してハニカム成形体に乾燥を施した。その他は実施例1に準じた。

乾燥後、成形体の表面には、マクロクラックが観察され、焼成時に成形体は崩壊した。

この結果と前記実施例1～3の結果から、乾燥容器内の湿度が本発明の好適範囲を外れて非常に低くなると、ハニカム成形体の内部の乾燥速度に比べて表層部分の乾燥速度が非常に早くなり、乾燥のバランスが崩れて、成形体表面にマクロクラックが生じるものと考えられる。

(比較例2)

前記実施例1の乾燥工程において、ハニカム成形体を温度15℃、湿度90%に設定された乾燥容器内に装入した後、容器内の湿度を90%に維持したまま容器内の温度を5℃/min.の割合で80℃まで昇温し、この温度で30時間保持してハニカム成形体に乾燥を施した。その他は実施例1に準じた。

乾燥後、成形体の表面には、マクロクラックが観察され、焼成時に成形体は崩壊した。

この結果と前記実施例1～3の結果から、乾燥時の昇温速度が早すぎても、ハニカム成形体の内

部の乾燥速度に比べて表層部分の乾燥速度が非常に早くなり、乾燥のバランスが崩れて、成形体表面にマクロクラックが生じるものと考えられる。

(比較例3)

前記実施例1の乾燥工程において、乾燥容器内にテフロンシートを敷き詰めることなく、直接にハニカム成形体を乾燥容器の底面上に載置した。その他は実施例1に準じた。尚、乾燥容器の底面は、アクリルによって形成されている。

乾燥後、乾燥容器の底面と接触していた成形体の接触部位には、マクロクラックが観察された。また、焼成時によって成形体の一部が崩壊した。

この結果から、成形体の接触部位の摩擦抵抗が大きいと、該成形体の乾燥収縮時に接触部位において歪みを生じ、該部位においてクラックを生じるものと考えられる。

[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば、含水状態にあるハニカム構造成形体の乾燥工程におけるクラックの発生を未然に防止することにより、焼成

後の焼結体の機械的強度等を低下させることなく、堅牢なハニカム構造のセラミックス焼結体を得ることができるという優れた効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

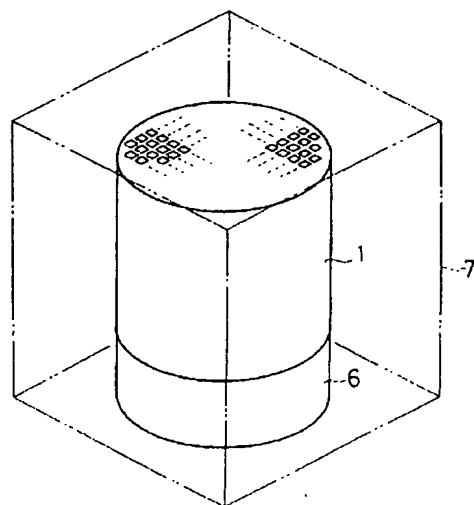
第1図は本発明を具体化したハニカム構造体の正面図、第2図は第1図のA-A線における部分断面図、第3図はハニカム構造体の表面にマクロクラックが入った状態を示す斜視図、第4図はハニカム構造体の内部にミクロクラックが入った状態を示すセル壁の部分拡大図、第5図は実施例3における成形体の乾燥状態の概略を示す斜視図、第6図はハニカム成形体のセル中に気流を流通させる一例を示す説明図、第7図はハニカム構造体の一使用態様を示す断面図である。

1…ハニカム成形体、2…セル、6…ダミー成形体。

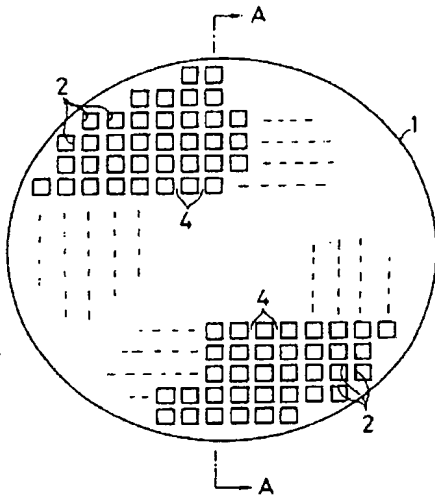
特許出願人 イビデン 株式会社

代理人 弁理士 恩田博宣(ほか1名)

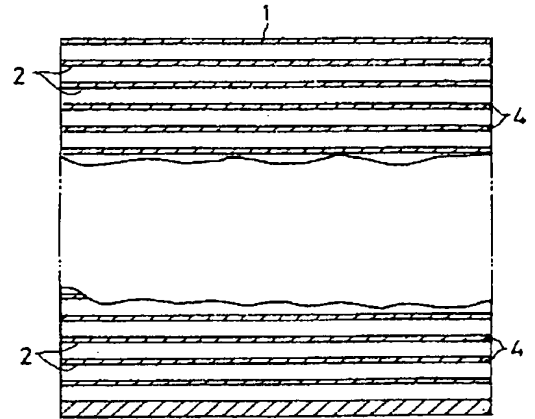
第5図



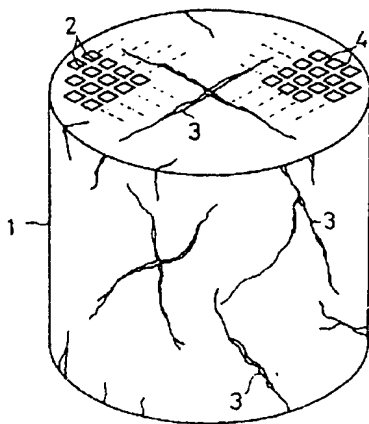
第 1 図



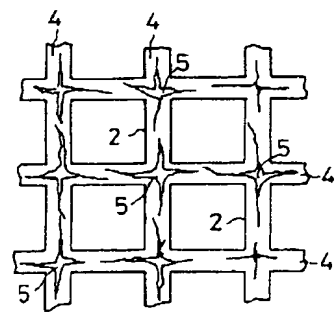
第 2 図



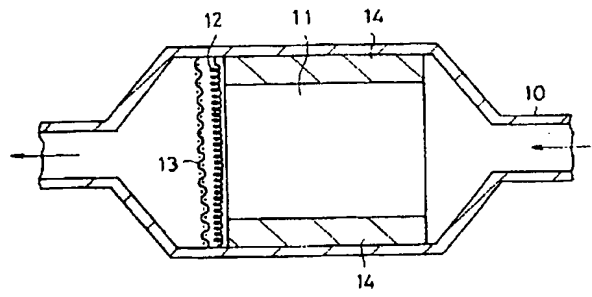
第 3 図



第 4 図



第 7 図



第 6 図

